

AZ

1/5/1  
DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2004 THOMSON DERWENT. All rts. reserv.

002232388  
WPI Acc No: 1979-31570B/197917  
Related WPI Acc No: 1980-65843C

Melt processable aromatic polyester - which can be injection moulded,  
melt spun into fibres and melt extruded into films  
Patent Assignee: CELANESE CORP (CELA ); HOECHST CELANESE CORP (FARH )  
Number of Countries: 017 Number of Patents: 022  
Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
BE 871382	A	19790419				197917 B
DE 2844817	A	19790426				197918
GB 2006242	A	19790502				197918
NL 7810508	A	19790424				197919
NO 7803543	A	19790514				197923
DK 7804660	A	19790521				197924
SE 7810921	A	19790605				197925
BR 7806934	A	19790703				197929
FR 2406648	A	19790622				197930
JP 54077691	A	19790621				197931
US 4161470	A	19790717				197931
CA 1120642	A	19820323				198216
GB 2006242	B	19820428				198217
JP 88003888	B	19880126				198807
NL 184112	B	19881116				198848
DE 2844817	C	19890427				198917
JP 1294767	A	19891128				199002
JP 1306615	A	19891211				199004
JP 3020337	A	19910129				199110
JP 91027585	B	19910416				199119
JP 91027643	B	19910416				199119
JP 91029245	B	19910423				199120

Priority Applications (No Type Date): US 77843993 A 19771020; US 7932086 A 19790423

Abstract (Basic): BE 871382 A

A wholly aromatic polyester which can be processed as a melt and can form a thermotropic melt phase at <350 degrees C, comprises 10-90 mole % recurring units of formula (I) and 10-90 mole % recurring units of formula (II) where the rings are opt. substd. by 1-4C alkyl, alkoxy and/or halogen. The polyester can be injected moulder, melt spun into fibres and melt extruded into films.

Title Terms: MELT; PROCESS; AROMATIC; POLYESTER; CAN; INJECTION; MOULD; MELT; SPIN; FIBRE; MELT; EXTRUDE; FILM

Derwent Class: A23; F01

International Patent Class (Additional): C08G-063/06; C08G-083/06; C08J-005/00; C08K-003/34; C08K-007/14; C08L-063/06; C08L-067/02; D01F-006/84

File Segment: CPI

⑫ 特許公報 (B 2)

昭 63 - 3888

⑬ Int. Cl. 4

C 08 G 63/06  
62/68

識別記号

NLP  
NLV  
106

庁内整理番号

7142-4J  
A-7142-4J

⑭ 公告 昭和63年(1988)1月26日

発明の数 1 (全14頁)

⑮ 発明の名称 溶融加工容易な 6 - ヒドロキシ - 2 - ナフトエ酸と p - ヒドロキシ  
安息香酸とのポリエステル

⑯ 特 願 昭 53 - 128651

⑰ 公 開 昭 54 - 77691

⑱ 出 願 昭 53 (1978) 10 月 20 日

⑲ 昭 54 (1979) 6 月 21 日

優先権主張 ⑳ 1977 年 10 月 20 日 ㉑ 米国 (U S) ㉒ 843993

⑳ 発 明 者 ゴードン・ダブリュ アメリカ合衆国ニュージャージー州ノース・ブレイクフイ  
ー・カルダン

ールド・ロック・アベニュー 1275

㉑ 出 願 人 セラニーズ コーポレ アメリカ合衆国ニューヨーク州ニューヨーク アベニュー  
ーシヨン オブ ザ アメリカズ 1211

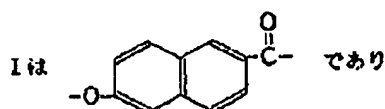
㉒ 代 理 人 弁理士 広瀬 章一  
審 査 官 柿 崎 良 男

1

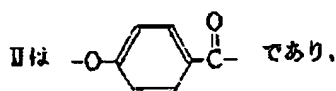
2

㉓ 特許請求の範囲

1 本質的に反復部分 I および II からなり、



そして



該部分は連鎖内においてエステル結合により結合しており、かつその芳香族環に存在する水素原子の少なくともいくつかに置換基を含有していてもよく、上記の任意の置換基は存在する場合 1 - 4 個の炭素原子のアルキル基、1 - 4 個の炭素原子のアルコキシ基、ハロゲンおよびこれらの混合物からなる時から選択され、而してポリエステルが部分 I を 10 - 90 モル % および部分 II を 10 - 90 モル % 包含している、2000 以上の重量平均分子量を有し、350℃以下の温度で熱互変性溶融相を形成し得る全芳香族ポリエステル。

2 約 325℃以下の温度で熱互変性溶融相を形成し得る特許請求の範囲第 1 項記載の全芳香族ポリ

エステル。

3 約 300℃以下の温度で熱互変性溶融相を形成し得る特許請求の範囲第 1 項記載の全芳香族ポリエステル。

5 4 約 280 - 300℃の範囲の温度で溶融加工し得る特許請求の範囲第 1 項記載の全芳香族ポリエステル。

5 本質的に部分 I 15 - 35 モル % および部分 II 65 - 85 モル % からなる特許請求の範囲第 1 項記載の全芳香族ポリエステル。

10 6 本質的に部分 I 20 - 30 モル % および部分 II 70 - 80 モル % からなる特許請求の範囲第 1 項記載の全芳香族ポリエステル。

7 本質的に部分 I 65 - 85 モル % および部分 II 15 - 35 モル % からなる特許請求の範囲第 1 項記載の全芳香族ポリエステル。

8 反復部分 I および II のみが存在する特許請求の範囲第 1 項記載の全芳香族ポリエステル。

9 反復部分 I および II が環置換基を有していない特許請求の範囲第 1 項記載の全芳香族ポリエステル。

10 60℃でペンタフルオロフェノールに 0.1 重量 % の濃度で溶解した場合少なくとも 2.5 の対称粘度を有する特許請求の範囲第 1 項記載の全芳香族ポリエステル。

1 1 60℃でペンタフルオロフェノールに0.1重量%の濃度で溶解した場合少なくとも3.5の対数粘度を有する特許請求の範囲第1項記載の全芳香族ポリエステル。

1 2 60℃でペンタフルオロフェノールに0.1重量%の濃度で溶解した場合3.5-7.5の対数粘度を有する特許請求の範囲第1項記載の全芳香族ポリエステル。

1 3 該ポリエステルが部分Iを15-35モル%および部分IIを65-85モル%包含している約325℃以下の温度で熱互変性溶融相を形成し得る特許請求の範囲第1項記載の全芳香族ポリエステル。

1 4 約300℃以下の温度で熱互変性溶融相を形成し得る特許請求の範囲第1項記載の全芳香族ポリエステル。

1 5 約280℃-300℃の範囲の温度で溶融加工され得る特許請求の範囲第1項記載の全芳香族ポリエステル。

1 6 本質的に部分I 20-30モル%および部分II 70-80モル%からなる特許請求の範囲第1項記載の全芳香族ポリエステル。

1 7 反復部分IおよびIIのみが存在する特許請求の範囲第1項記載の全芳香族ポリエステル。

1 8 反復部分IおよびIIが置換換基を有していない特許請求の範囲第1項記載の全芳香族ポリエステル。

1 9 60℃でペンタフルオロフェノールに0.1重量%の濃度で溶解した場合少なくとも2.5の対数粘度を有する特許請求の範囲第1項記載の全芳香族ポリエステル。

2 0 60℃でペンタフルオロフェノールに0.1重量%の濃度で溶解した場合少なくとも3.5の対数粘度を有する特許請求の範囲第1項記載の全芳香族ポリエステル。

2 1 60℃でペンタフルオロフェノールに0.1重量%の濃度で溶解した場合3.5-7.5の対数粘度を有する特許請求の範囲第1項記載の全芳香族ポリエステル。

2 2 示差走査熱量計で測定して少なくとも275℃の融点を有する特許請求の範囲第1項記載の全芳香族ポリエステル。

2 3 部分IおよびIIがいずれも置換換基を有していない、特許請求の範囲第1項記載の全芳香族ポリエステル。

2 4 約300℃以下の温度で熱互変性溶融相を形成し得る特許請求の範囲第2項記載の全芳香族ポリエステル。

2 5 示差走査熱量計で測定して少なくとも275℃の融点を有する特許請求の範囲第2項記載の全芳香族ポリエステル。

2 6 部分I 20-30モル%および部分II 70-80%およびからなる特許請求の範囲第2項記載の全芳香族ポリエステル。

2 7 部分I 25モル%および部分II 75モル%からなる特許請求の範囲第2項記載の全芳香族ポリエステル。

2 8 60℃でペンタフルオロフェノールに0.1重量%の濃度で溶解した場合少なくとも2.5の対数粘度を有する特許請求の範囲第2項記載の全芳香族ポリエステル。

2 9 60℃でペンタフルオロフェノールに0.1重量%の濃度で溶解した場合少なくとも3.5の対数粘度を有する特許請求の範囲第2項記載の全芳香族ポリエステル。

3 0 60℃でペンタフルオロフェノールに0.1重量%の濃度で溶解した場合3.5-7.5の対数粘度を有する特許請求の範囲第2項記載の全芳香族ポリエステル。

3 1 重量平均分子量が10000-50000の範囲内である、特許請求の範囲第1項-第30項のいずれかに記載の全芳香族ポリエステル。

3 2 重合後に熱処理を受けた、特許請求の範囲第1項-第31項のいずれかに記載の全芳香族ポリエステル。

3 3 熱処理が不活性雰囲気中で行われた、特許請求の範囲第2項記載の全芳香族ポリエステル。

#### 発明の詳細な説明

全体が芳香族のポリエステル樹脂は長い間知られている。例えば、p-ヒドロキシ安息香酸ホモポリマーおよび共重合体が過去に提供され、商業上利用されている。普通先行技術での全体が芳香族のポリエステルは若干扱いにくい性状があり、通常の溶融加工操作を用いて溶融加工しようとするとき実質的な融点を提供する傾向を示していた。この種の重合体は普通結晶性であり、比較的高融点あるいは融点以下の分解温度を有し、そして溶融すると往々にして等方性溶融相を示す。このよ

うな材料では例えば圧縮成形もしくは半微のような成形技術を使用することができるが、射出成形、溶融紡糸等は普通有望な代替手段とはならず、また試みでも普通達成が難しかった。このような重合体は普通溶融押出して非分解繊維を形成することができない。分解温度以下の融点を示す全体が芳香族のポリマーでも普通品質繊維が溶融紡糸されないような高い温度で溶融する。例えば、極度に高い温度で溶融押出された繊維は普通すきまのある内部構造を有し、引張特性が減退している。

全体が芳香族の (Wholly aromatic) ポリエステルについて論述している代表的な刊行物には (a) 「ヒドロキシ安息香酸のポリエステル」 (Polyesters of Hydroxybenzoic acids)、ラッセル・ギルケイ (Russell Gilkey) およびジョン・R. カルドウエル (John R. Caldwell) 著、ジャーナル、オブ、アプライド、ポリマー、サイエンス (J. of Applied Polymer Sci.)、第2巻、第198-202頁 (1959年)、(b) 「ポリアリレーツ (芳香族ジカルボン酸およびビスフェノールからのポリエステル)」 (Polyarylates (Polyesters From Aromatic Dicarboxylic Acids and Bisphenols)、ポリマー (Polymer)、第15巻、第527-535頁 (1974年8月)、(c) 「芳香族ポリエステルプラスチック」 (Aromatic Polyester Plastics)、S. G. コティス (S. G. Cottis)、モダン・プラスチック (Modern Plastics)、第62-63頁 (1975年7月)、および (d) 「ポリ (p-オキシベンゾイルシステムズ): 被覆用ホモポリマー: 圧縮、射出成形用共重合体」 (Poly(p-Oxybenzoyl Systems): Homopolymer for Coatings: Copolymers for Compression and Injection Molding)、ロジャー、S. ストーム (Roger S. Storm) およびスティーブ、G. コティス (Steve G. Cottis)、コーティングズ、プラスチック、プレプリント (Coatings Plast. Preprint)、第34巻、第1号、第194-197頁 (1974年4月) があげられる。更に、米国特許第3039994号、第3189121号、第3321437号、第3553167号、第3637595号、第3651014号、第3723388号、第3759870号、第3767621号、第3787370号、第3790528号、第3829408号、第3890256号および第3975487号をも参照されたい。

また、更に近年になつて溶融異方性を示すある種のポリエステルが生成されることが開示された。例えば、(a) 「ポリエステル X7G-A 自己補強性熱可塑性樹脂」

- 5 (Polyester X7G - A Self Reinforced Thermoplastic)、W. J. ジャクソン、Jr. (W. J. Jackson, Jr.)、H. F. クフス (H. F. Kuh-fuss) および T. F. グレイ、Jr. (T. F. Gray, Jr.)、30回技術年次会議 (30th Anniversary Technical Conference)、1975年、リインフォースド プラスチックス/コムポジット・インスティテュート (Reinforced Plastics/Composites Institute)、ザ、ソサイエティ、オブ、ザ、プラスチック、インコーポレーション (The Society of the Plastics Industry, Inc.)、セクション17-D、第1-4頁、(b) ベルギー特許第828935号および第828936号、(c) オランダ特許第7505551号、(d) 西独特許第2520619号および第2520620号、(e) 特開昭50-43233号および(f) 米国特許第3991013号および第3991014号。

本出願人の米国特許第4087852号 [発明者、ゴードン、W. カルンダン (Gordon W. Calundann)、発明の名称「改善された溶融加工可能な熱互変性の全体が芳香族のポリエステルおよびその製法」] では、全体が芳香族のポリエステル (定義のとおり) が本質的に p-オキシベンゾイル部分、2・6-ジカルボキシナフタレン部分ならびに対称ジオキシアリアル部分の反覆単位からなる一般的な発明を特許請求している。

- 30 本出願人の米国特許第4083829号 [発明者、ゴードン、W. カルンダン、ヘルベルト L. デーヴィス (Herbert L. Davis)、フレデリック J. ゴーマン (Frederick J. Gorman) およびロバート、M. ミニニ (Robert M. Minimi)、発明の名称「改善された溶融加工可能な熱互変性の繊維形に特に適した全体が芳香族のポリエステル」] では、米国特許第4087852号による一般的な発明のある種を特に特許請求しているものであり、この発明では全体が芳香族のポリエステルにおいて p-オキシベンゾイル部分、2・6-ジカルボキシナフタレン部分および対称ジオキシアリアル部分に加えてイソフタロイル部分および (または) メタジオキシフェニル部分が反覆している。

本出願人の米国特許第4184999号 [発明者、ゴ

ードン、W.カルンゲン、発明の名称「溶融加工可能な熱互変性の全体が芳香族のポリエステル」]では、本質的にp-オキシベンゾイル部分、2・6-ジオキシナフタレン部分およびテフタロイル部分の反覆単位からなる全体として芳香族のポリエステル（定規のとおり）を特許請求している。

本出願人の米国特許第4130545号〔発明者、ゴードマン W.カルンゲン、発明の名称「p-オキシベンゾイルおよびメタ-オキシベンゾイル部分からなる溶融加工可能な熱互変性の全体が芳香族のポリエステル」〕では、本質的にp-オキシベンゾイル部分、m-オキシベンゾイル部分、2・6-ジカルボキシナフタレン部分ならびに対称ジオキシアリール部分の反覆単位からなる全体が芳香族のポリエステル（定規のとおり）を特許請求している。

本発明の目的は改善された溶融加工可能な全体が芳香族のポリエステルを提供するにある。

本発明の目的は良質成形物品、溶融押出繊維および溶融押出フィルムを簡便に生成させるのに適した改善された全体が芳香族のポリエステルを提供するにある。

本発明の目的は約350℃以下、好ましくは325℃以下、最も好ましくは約300℃以下の温度で熱互変性溶融相を形成し得る改善された溶融加工可能な全体が芳香族のポリエステルを提供するにある。

本発明の目的は非常に加工しやすい溶融相を形成する改善された全体が芳香族のポリエステルを提供するにある。

本発明の目的は反応剤の化学量論的比率とは正確に関係なく好都合に形成される改善された全体が芳香族のポリエステルを提供するにある。

本発明の目的はその分解温度よりも十分に低い温度で熱互変性溶融相を形成し、かつ良質高性能の繊維を形成し得る改善された全体が芳香族のポリエステルを提供するにある。

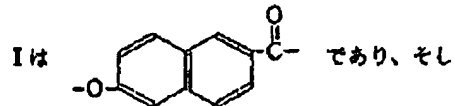
本発明の目的はゴムマトリクスでの繊維状補強材として使用するのに適した改善された全体が芳香族のポリエステル繊維を提供するにある。

本発明の他の目的は容易に溶融押出してフィルムを形成させ得る改善された全体が芳香族のポリエステルを提供するにある。

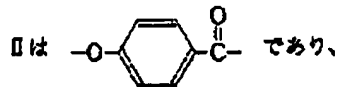
本発明の他の目的は容易に射出成形してすぐれた引張強度、曲げ強度および衝撃強度をもつ成形物品（任意に繊維補強されていてもよい）を形成する改善された全体が芳香族のポリエステルを提供するにある。

本発明のこれらの目的および他の目的、ならびに範囲、性質および利用性は以下の詳細な説明から当業者に明らかとなろう。

約350℃以下の温度で熱互変性溶融相を形成し得る溶融加工可能な全体が芳香族のポリエステルは本質的に次の反覆部分 I および II からなり、これらの部分は芳香族環上に存在する水素原子の少くともいくつかが置換分を包含していてもよく、



て



上記の任意の置換分は存在する場合は1〜4個の炭素原子のアルキル基、1〜4個の炭素原子のアルコキシ基、ハロゲンおよびこれらの混合物からなる群から選択されるものであり、かつ前記ポリエステルは部分 I を約10-90モル%および部分 II を約10-90モル%を包含していることが見い出された。

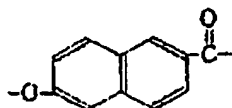
本発明の全体が芳香族のポリエステルは本質的に少なくとも2種の反覆部分からなり、而してこれらの部分はポリエステル中で組合された場合約350℃以下、好ましくは約325℃以下、最も好ましくは約300℃以下（例えば約280-300℃）の温度で非定態熱互変性溶融相を形成することが見い出された。

本発明の好ましい態様のすべてではなくともほとんどの場合このような芳香族ポリエステルは性状が結晶性である。重合体溶融温度は、20℃/分加熱上昇速度での反覆走査を使用し、示差走査熱量計（differential scanning calorimeter、すなわちDSC）溶融転移のピークを観察することによりDSCを用いて確認することができる。結晶性

9

ポリエステルは示差走査熱解析によつて測定して普通少くとも260℃、好ましくは少くとも275℃の融点を示す。融成物中で両方特性すなわち液晶)を示す能力に因り、ポリエステルは溶融加工で高度に配位された分子構造を有する生成物を容易に形成することができる。好ましいポリエステルは約280-300℃の範囲の温度で溶融加工を受け得るものである。通常の溶融加工技術で芳香族ポリエステルを有効に溶融加工しようとする際の生じる通常の融点を除くされる。芳香族ポリエステルは、同一体中の各部分が重合体基本骨格に対して少くとも1個の芳香族環を寄与しているという意味で「全体が」(Wholly)芳香族であるとみなされる。

全体が芳香族のポリエステルは2種の必須の部分を包含する。部分Iは6-オキシ-2-ナフトイル部分と称することができ、次の構造式を有している。



この構造式中には特記していないが、部分Iの芳香族環に存在する水素原子の少くともいくつかは置換されていてもよい。この任意の置換分は1-4個の炭素原子のアルキル基、1-4個の炭素原子のアルコキシ基、ハロゲン(例えばCl、Br、I)、およびこれらの混合物であつてよい。部分Iが誘導される代表的な置換化合物は、6-ヒドロキシ-5-クロロ-2-ナフトエ酸、6-ヒドロキシ-5-メチル-2-ナフトエ酸、6-ヒドロキシ-5-メトキシ-2-ナフトエ酸、6-ヒドロキシ-7-クロロ-2-ナフトエ酸、6-ヒドロキシ-4、7-ジクロロ-2-ナフトエ酸等を包含する。置換分の存在により得られた重合体の物理的特性がある程度変性される傾向がある。例えば、重合体が一層低い温度で軟化し得るし、その衝撃強度が改悪され、また固体重合体の結晶化度が低減される。固体状態で最適な結晶化度をもつポリエステルが所望される好ましい態様では、置換分が存在していない。

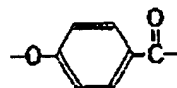
当業者に明らかな如く、部分Iは置換されていない6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸およびその

10

誘導体から誘導することができる。6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸を生成させるための通例の実験室的製造はベリヒテ(Berichte)、第58巻、第2835-45(1925年)にK.フリース(K. Fries)およびK.シメルミユミット(K. Schimmelmeischmidt)が報告しており、この記載を参考としてここに導入する。また米国特許第1583818号は二酸化炭素をβ-ナフトールのカリウム塩と反応させることによる6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸の合成法に関するものである。

部分Iは全体が芳香族のポリエステルの約10-90モル%を構成している。好ましい態様では、部分Iは約15-35モル%の濃度、最も好ましくは約20-30モル%の濃度例えば約25モル%で存在している。別の好ましい態様では、部分Iは約5-85モル%の濃度、最も好ましくは約70-80モル%の濃度で存在している。全体が芳香族のポリエステルは、部分Iをより好ましい量で混入する場合の繊維/樹脂特性の観点からみて最適温度で熱変性性融成物を所望の如く形成する傾向を示す。部分Iは部分IIよりもコストが高い傾向があるので、普通には部分Iがより低い割合で存在する態様が選定されよう。

第二の必須部分(すなわち部分II)はp-オキシベンゾイル部分と称され、次の構造式を有している。



構造式中には特記していないが、部分IIの芳香族環に存在する水素原子の少くともいくつかは置換されていてもよい。この任意の置換分は1-4個の炭素原子のアルキル基、1-4個の炭素原子のアルコキシ基、ハロゲン(例えばCl、Br、I)、およびこれらの混合物であつてよい。部分IIが誘導される置換化合物の代表的な例には3-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸、2-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸、2、3-ジクロロ-4-ヒドロキシ安息香酸、3、5-ジクロロ-4-ヒドロキシ安息香酸、2、5-ジクロロ-4-ヒドロキシ安息香酸、3-ブromo-4-ヒドロキシ安息香酸、3-メチル-4-ヒドロキシ安息香酸、3、5-ジメチル-4-ヒドロキシ安息香酸

酸、2・5-ジメトキシ-4-ヒドロキシ安息香酸、2・6-ジメチル-4-ヒドロキシ安息香酸、3-メトキシ-4-ヒドロキシ安息香酸、3・5-ジメトキシ-4-ヒドロキシ安息香酸等があげられる。部分Ⅱでの置換分の存在により、得られた重合体の物理的性質は部分Ⅰに関して前述した如くある程度変性される傾向がある。固体状態で最適な結晶化度をもつポリエステルが所望される好ましい態様では置換分が存在していない。例えば部分Ⅱは置換されていないp-ヒドロキシ安息香酸またはその誘導体から誘導される。

部分Ⅱは全体が芳香族のポリエステル約10-90モル%を構成する。好ましい態様では、部分Ⅱは約65-85モル%の濃度、最も好ましくは70-80モル%の濃度、例えば約75モル%で存在する。部分Ⅰが上述の如く主成分である別の好ましい態様では、部分Ⅱは約15-35モル%のより少ない比率、最も好ましくは約20-30モル%の濃度で存在する。部分Ⅱをより好ましい量で混入する場合、全体が芳香族のポリエステルは最適温度で所望の熱変性融成物を形成する傾向を有する。部分Ⅱは部分Ⅰよりも安価に提供されるので、部分Ⅱが主成分である態様が普通は選択されよう。

部分ⅠおよびⅡ以外のその他のアリアルエスチル形成性部分（例えば、ジカルボキシ単位、ジオキシ単位および（または）他の結合オキシおよびカルボキシ単位）を、これらの部分が先に定義したポリエステルで表する所望の熱変性融成相に不利な作用を及ぼすことなく、かつ得られた重合体の融点を特定の融点以上に上昇させない限り、本発明の全体が芳香族のポリエステルに低濃度（例えば約10モル%まで）で更に含有させることもできる。当業者に明らかな如く、全体が芳香族のポリエステル内に存在するジオキシ単位およびジカルボキシ単位のモル合計量は実質的に等しい。更に、芳香族ヒドロキシ酸から誘導される別の部分例えばm-ヒドロキシ安息香酸から誘導されるm-オキシベンゾイル部分を部分ⅠおよびⅡと共に固態全体が芳香族のポリエステルに含有させてもよい。この成分は重合体を軟化させ、高度の結晶化度を低減もしくは消去して重合体の無定形状態を増大させる傾向を有している。重合体形成時個々の部分は無作為の配置で存在する傾向が

ある。

好ましい態様では、全体が芳香族のポリエステルは部分ⅠおよびⅡのみから形成される。従って、反応剤は本来化学量論上釣合がとられていて、それにより重合体の形成が非常に簡易化される。それは反応剤の正確な秤量的重要性が最小限とされるからである。重合反応は容易に進行して比較的高分子量で比較的均一な生成物を生じる。

本発明の全体が芳香族のポリエステルは普通選

択された合成経路に基づいて  $\text{--O--}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C--CH}_3$  もし

くは  $\text{--}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C--OH}$  末端基を示す。当業者に明らかな

如く、末端基は任意に保護されていてもよく、例えば酸末端基は種々のアルコールで保護され、またヒドロキシ末端基は種々の有機酸で保護されていてよい。例えば、末端保護基例えばフェニルエ

ステル  $(\text{--}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C--O--}\text{C}_6\text{H}_5)$  およびメチルエ

テル  $(\text{--}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C--O--CH}_3)$  が重合体鎖の末端に任意

に包含されていてよい。重合体はまた所望により酸解含有雰囲気中で（例えば空気中で）バルク形態または予め成型された物品として限定された時間の間（例えば2、3分間）その融点以下の温度に加熱することにより少くともある程度酸化的に橋かけ結合されていてよい。

本発明の全体が芳香族のポリエステルはあらゆる普通のポリエステル溶媒例えばヘキサフルオロイソプロパノールおよびo-クロロフェノールに実質的に不溶であり、そのために溶液加工を施すのは難しい。本発明のエステルは意外にも以下に論述するように普通の溶融加工技術により容易に加工することができる。ほとんどの組成物はペンタフルオロフェノールに可溶である。

本発明の全体が芳香族のポリエステルは普通約2000-200000の重量平均分子量を有し、好ましくは約10000-50000例えば約20000-25000を有している。この分子量は、重合体の溶液化を伴わない

13

標準技術により例えば圧縮成形フィルムについての赤外分光分析での末端基測定により測定することができる。あるいはまた、ペンタフルオロフェノール溶液での光散乱技術を使用して分子量を測定することもできる。

加熱処理に先立つて全体が芳香族のポリエステルは更に60℃でペンタフルオロフェノールに0.1重量%の濃度で溶解した場合少くとも約2.5、好ましくは約3.5(例えば約3.5-7.5)の対数粘度(すなわち、LV.)を示す。

本発明の全体が芳香族のポリエステルは普通それから溶解抽出された繊維がNi-透過CuK $\alpha$ 線と平板カメラを用いて結晶性重合体物質に特有のX線回折図を示す意味で結晶性とみなされる。芳香族置換分が前述の如く存在している態様では、ポリエステルは固相で實質的に結晶性がより低く、配向無定形繊維の典型である回折パターンを示す。一般に認められる結晶化度にもかかわらず、本発明の全体が芳香族のポリエステルはあらゆる場合に容易に溶解加工することができる。

先行技術で一般に存在する芳香族ポリエステルとは異り、本発明の全体が芳香族のポリエステルは取り扱いが容易であり、熱互変性溶解相を形成し、これで溶解重合体に著しい程度の秩序が現れる。本発明のポリエステルは溶解相で容易に液晶を形成し、それ故重合体鎖がせん断方向に配向する傾向が高い。このような熱互変性は成形物品をつくるための溶解加工にとって受容しやすい温度で顕著である。融成物でのこのような異方性は干渉偏光を利用する通常の偏光技術により確認される。更に詳しくは、熱互変性溶解相はライツ(Leitz)熱板上の試料を窒素雰囲気下に倍率40倍でライツ偏光顕微鏡を使用することによって容易に確認することができる。重合体融成物は光学的に異方性であり、すなわち干渉偏光図で検査すると光を透過する。透過光量は試料をせん断すると(すなわち流れさせると)増加するが、静的状態でも試料は光学的に異方性である。

本発明の全体が芳香族のポリエステルは種々のエステル生成技術により生成させることができ、これで結合時必要な反復部分を形成する官能基を有する有機単量体化合物を反応させる。例えば、有機単量体化合物の官能基はカルボン酸基、ヒドロキシ基、エステル基、アシルオキシ基、アシル

14

ハライド等であつてよい。有機単量体化合物は溶解アシドリシスを経て熱交換流体の不存在下で反応させることができる。従つて、これら単量体を初め加熱して反応剤の溶解溶液を形成させ、反応が続くにつれて固体重合体粒子がその中に懸濁される。結合の最終段階で形成される揮発分(例えば、酢酸または水)の除去を容易にするべく真空を適用してもよい。

本出願人の米国特許第4067852号〔発明者、ゴードンW.カルンダン、発明の名称「改善された溶解加工可能な熱互変性の全体が芳香族のポリエステルおよびその製法」〕には、本発明の全体が芳香族のポリエステルを形成するのに使用し得る別のスラリー重合法が記載され、この方法では固体生成物が熱交換媒質に懸濁される。この特許願の記載を参考として本文に挿入する。

溶解アシドリシス操作または米国特許第4067852号のスラリー操作を使用する場合、6-オキシ-2-ナフトイル部分(すなわち、部分I)およびp-オキシベンゾイル部分(すなわち、部分II)が誘導される有機単量体反応剤が当初変形された形態で提供され、これによつてこれらの単量体の通常のヒドロキシ基がエステル化される(すなわち、これらの基はアシルエステルとして提供される)。例えば、ヒドロキシ基がエステル化されている6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸およびp-ヒドロキシ安息香酸の低級アシルエステルが反応剤として提供される。低級アシル基は好ましくは約2-4個の炭素原子を有する。好ましくは、部分IおよびIIを形成する有機化合物のアセテートエステルが提供される。従つて、縮合反応のための特に好ましい反応剤は6-アセトキシ-2-ナフトエ酸およびp-アセトキシ安息香酸である。その他のアリール反応剤(先に述べたとおり)が微量で得られる重合体内にオキシ単位を提供するときは、これらは同じく相当する低級アシルエステルとして提供されるのが好ましい。

溶解加水分解操作または米国特許第4067852号の操作で随意使用し得る代表的な酸媒にはジアルキルスズオキシサイド(例、ジブチルスズオキシサイド)、ジアリールスズオキシサイド、二酸化チタン、アルコキシケイ酸チタン、チタンアルコキシ、カルボン酸のアルカリおよびアルカリ土類金属塩、



15

気体酸融媒例えばルイス酸（例、 $\text{BF}_3$ ）、ハロゲン化水素（例、 $\text{HCl}$ ）等が包含される。使用する融媒量は典型的には単量体総重量を基にして約0.001-1重量%であり、最も普通には約0.01-0.2重量%である。

予め形成された全体が芳香族のポリエステル分子量は、粒状重合体を不活性雰囲気（例えば10-12時間約280℃の温度で窒素雰囲気中）で加熱する固体状態重合法を経て更に増大させることができる。

本発明の全体が芳香族のポリエステルは容易に溶融加工して種々の成形物品例えば成形三次元物品、繊維、フィルム、テープ等を形成させることができる。本発明のポリエステルは成形適用に適当であり、成形物品を形成する場合普通に使用される標準射出成形技術で成形することができる。先行技術で普通の全体が芳香族のポリエステルとは異なつて、一層激しい射出成形条件（例、更に高い温度）、圧縮成形、衝撃成形またはプラズマ・スプレー技術を使用することは必要ではない。繊維またはフィルムは溶融押出される。

成形用組成物は、約1-60重量%の固体ファイラ（例、タルク）および（または）補強剤（例、ガラス繊維）を混入した本発明の全体が芳香族のポリエステルから形成することができる。

全体が芳香族のポリエステルは粉末としてまたは液状分散液から適用される被覆材料として使用することができる。

繊維およびフィルムを形成させる場合、押出オリフィスはこのような成形物品の溶融押出で普通に使われているものから選択される。例えば、成形押出オリフィスは重合体フィルムを形成する場合長方形スリット（すなわち、スリットダイス）の形態であつてよい。フィラメント様材料を形成する場合、選択される紡糸口金は押出オリフィスを1個、好ましくは多数含有している。例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）の溶融紡糸に普通に使用されているような約1-60ミル（例、5-40ミル）の直径を有する孔1-2000（例、6-1500孔）を有する標準円錐形紡糸口金を使用し得る。約20-200連続フィラメントの糸が普通形成される。溶融紡糸可能な全体が芳香族のポリエステルはその融点以上の温度、例えば約280-320℃の温度で押出オリフィスに供給される。

16

成形オリフィスを経て押出された後、得られたフィラメント状材料またはフィルムを固化もしくは冷却帯域中をその長さの方向に通し、この域で溶融フィラメント状材料もしくはフィルムは固体フィラメント状材料もしくはフィルムに変換される。得られた繊維は普通約1-50のデニール/フィラメント、好ましくは約1-20のデニール/フィラメントを有している。

得られたフィラメント様材料もしくはフィルムを更に熱処理に随従かけてその物理的特性を更に増大させることができる。繊維もしくはフィルムの粘り強さは一般に熱処理で増大される。更に詳しくは、繊維もしくはフィルムを不活性雰囲気（例、窒素、アルゴン、ヘリウムもしくは水蒸気）中または流れ酸素-含有雰囲気（例、空気）中で応力を伴うかまたは伴わずして重合体融点以下の温度で、所望の特性増大が達成されるまで、熱処理することができる。熱処理時間が普通2、3分-数日の範囲にある。繊維が熱処理されるにつれて、その溶融温度が順次上昇する。雰囲気温度は熱処理中連続して上昇させてもよいし、また一定の程度に保持してもよい。例えば、繊維を1時間250℃、1時間260℃、また1時間270℃で加熱することができる。あるいはまた、繊維を溶融温度以下約15-20℃で48時間加熱してもよい。最適加熱処理条件は全体が芳香族のポリエステルの特定の組成および繊維の加工過程に伴つて変り得る。

本発明の全体が芳香族のポリエステルから形成された紡糸したての繊維は十分に配向され、高性能適用に使用するのに適合せしめられた非常に好都合な物理的特性を有している。紡糸したての繊維は通常少くとも5g/デニール（例えば約5-15g/デニールの平均単独フィラメント粘り強さ、少くとも300g/デニール（例えば、約300-1000g/デニール）の平均単独フィラメント引張モジュラスを示し、また上昇した温度（例えば、約150-200℃の温度）で格別な寸法安定性を示す。

熱処理（すなわち、焼なまし）後、繊維は普通少くとも10g/デニール（例えば、10-30g/デニール）の平均単独フィラメント粘り強さおよび周囲の条件（例えば、72°Fおよび65%相対湿度）で測定して少くとも300g/デニールの平均単独

フィラメント引張モジュラスを示す。このような特性により、繊維は特に有利にタイヤコードとしてまたその他の工業的適用例例えばコンベアベルト、ホース、ケーブル、樹脂補強等を使用し得る。本発明の全体が芳香族のポリエステルでつく

つたフィルムは帯テープ、ケーブル包装、磁気テープ、電動機誘電フィルム等として使用し得る。繊維、フィルムは固有耐熱性を有している。

次に実施例をあげて本発明の特定の具体例を説明する。但し、本発明は実施例に記載の特定の詳

細部分に限定されるものではないことを理解すべきである。

実施例 I

かくはん機、アルゴン導入管および凝縮器に連結した加熱テープ包装蒸留ヘッドを備えた三つ口

丸底フラスコに次のものを入れた。

(a) p-アセトキシ安息香酸 97.5 g (0.375モル)

および

(b) 6-アセトキシ-2-ナフトエ酸 28.7 g (0.125モル)

仕込みフラスコをアルゴンで3回真空槽過し、

250°Cの温度とした。250°Cで透明で僅かに色のつ

いた反応溶液と乾燥アルゴンのゆるやかな流れの

もとで急速にかくはんし、一方酢酸を重合容器から

蒸留した。反応生成物は約9 mlの酢酸を採集した

後懸濁した重合体で不透明となった。重合混合物

を250°Cで3時間次に280°Cで1時間15分にかくはん

した。これらの段階で酢酸約24 mlが採集された。次に、重合温度を320°Cに上昇させた。粘弾

性重合体生成物を25分間320°Cにアルゴン流のもとで保持し、次いで一連の減圧段階に付した。アル

ゴン流を停止し、かくはんされた重合体生成物上の圧力を240 mmHgに下げ、次に約5分間該圧力

に保持した。次に9分間にわたって圧力を段階的に約0.1-0.2 mmHgに下げ、この圧力程度に約28分

間維持した。これらの段階の間に重合体生成物は粘度増加を続け、そして残りの酢酸を反応容器から除去しながら更にゆつくりとかくはんした。冷

却(約25°Cに)すると、重合体プラグを微粉砕し、150°Cで50-60分間油封空気炉で乾燥した。

得られた全体が芳香族の重合体(約65 g)は80

°Cで0.1% (重量) 濃度のペンタフルオロフェノール溶液中で測定して5.7の対数粘度(L.V.)を有

していた。

$$L.V. = \frac{\ln(\eta_{rel})}{C}$$

式中、C=溶液の濃度(0.1重量%)、 $\eta_{rel}$ =相対粘度。相対粘度は重合体溶液の毛管粘度計中の流れ時間を純粋な溶媒に対する流れ時間で割ることにより測定した。L.V.5.7は、重量平均分子量約36400に相当する。

重合体は示差走査熱量計(DSC)にかけると、このものは約302°C(ピーク)でシャープな熔融吸熱を示し、これは次の再熔融走査で約302°Cで反覆された。重合体融成物は熱互変性であった。すなわち、これは、この重合体が上記熔融吸熱温度以上の温度で熱互変性熔融相を示すことができることを意味するものである(以下の実施例においても同様である)。融成物を-20°C/分の比で示差走査熱量計中で冷却すると、シャープな重合体結晶吸熱が約270°C(ピーク)で観察された。

重合体を約15デニール/フィラメントの連続フィラメントに溶融押出した。

更に詳しくは、約310°Cの温度の固重合体融成物は直径20ミル、長さ100ミルの単一孔ジェットを備えた紡糸口金を経て押出した。押出されたフィラメントを周囲の大気(すなわち、72°Fおよび65%相対湿度)で急冷した。紡糸したてのフィラメントを150 m/分の速度で巻き取った。

得られた紡糸したての全体が芳香族のポリエステル繊維は次の平均単独フィラメント特性を有していた。

粘り強さ (g/デニール)	12.1
引張モジュラス (g/デニール)	541
伸び (%)	2.80

250°Cで90時間乾燥室を流れ中の熱処理の後では、ポリマーのL.V.は約13.4(重量平均分子量で約102,400に相当)に増大し、繊維は次の平均単独

35 フィラメント特性を有していた。	
粘り強さ (g/デニール)	20
引張モジュラス (g/デニール)	650
伸び (%)	5

繊維はまた上昇した温度で低度の収縮ならびに約150-200°Cまでの温度で良好な粘り強さ保持および引張モジュラス値を示した。

#### 実施例 II

次の成分をフラスコに入れる以外は例Iを真実に反復実施した。

(a) p-アセトキシ安息香酸101g (0.56モル)  
および

(b) 6-アセトキシ-2-ナフトエ酸55g (0.24モル)

得られた全体が芳香族のポリエステルはペンタフルオロフェノール中で測定して4.3のI.V.(重量平均分子量26537に相当)を有していた。重合体を示差走査熱量計(DSC)をかけると、このものは約275℃(ピーク)でシャープな熔融吸熱を示し、これは次の再熔融走査で約275℃で反覆された。重合体は熱互変性であった。

熔融押出後、得られた紡糸したての全体が芳香族のポリエステルは26のデニール/フィラメントおよび次の平均単独フィラメント特性を示した。

粘り強さ (g/デニール)	9.1
引張モジュラス (g/デニール)	490
伸び (%)	2.5

250℃で40時間乾燥窒素流れで熱処理した後ではポリマーのI.V.は約9.4(重量平均分子量で約65840に相当)に増大し、繊維は次の平均単独フィラメント特性を示した。

粘り強さ (g/デニール)	14
引張モジュラス (g/デニール)	485
伸び (%)	3.0

この重合体の粉砕試料は固体状態であり、250℃で約50時間乾燥窒素流れに入れ、次いで繊維形成加工を施すことにより更に重合させた。この重合体は90℃でペンタフルオロフェノールに不溶であり、示差走査熱量計(DSC)にかけると約290℃(ピーク)でシャープな熔融吸熱を示し、これは次の再熔融走査で約275℃で反覆された。重合体融成物は熱互変性であった。

固体状態で重合された重合体を熔融押出すると、得られた紡糸したての全体が芳香族のポリエステル繊維は約8.3のI.V.(重量平均分子量で約58470に相当)を示し、11のデニール/フィラメントおよび次の平均単独フィラメント特性を示した。

粘り強さ (g/デニール)	12.4
引張モジュラス (g/デニール)	622
伸び (%)	2.62

250℃で60時間乾燥窒素流れ中で熱処理すると、繊維は約11.25のI.V.(重量平均分子量で約81980に相当)と、次の平均単独フィラメント特性を示した。

た。

粘り強さ (g/デニール)	16
引張モジュラス (g/デニール)	530
伸び (%)	3.5

5 双方の繊維はまた上昇した温度で低度の収縮ならびに約150-200℃までの温度で良好な粘り強さ保持および引張モジュラス値を示した。

実施例 III

次の成分をフラスコに入れる以外は例Iを反覆実施した。

p-アセトキシ安息香酸54g (0.3モル) および 6-アセトキシ-2-ナフトエ酸46g (0.2モル)

得られた全体が芳香族のポリエステルはペンタフルオロフェノール中で測定して3.0のI.V.(重量平均分子量17978に相当)を有していた。重合体を示差走査熱量計(DSC)にかけると、このものは約245℃(ピーク)でシャープな熔融吸熱を示し、これは次の再熔融走査で約245℃で反覆された。重合体融成物は熱互変性であった。

熔融押出後、得られた紡糸したての全体が芳香族のポリエステル繊維は4のデニール/フィラメントおよび次の平均単独フィラメント特性を示した。

粘り強さ (g/デニール)	9.2
引張モジュラス (g/デニール)	537
伸び (%)	2.2

繊維はまた上昇した温度で低度の収縮ならびに良好な粘り強さの保持および約150-200℃までの温度で引張モジュラス値を示した。

実施例 IV

次の成分をフラスコに入れる以外は例Iを反覆実施した。

p-アセトキシ安息香酸45.0g (0.25モル) および 6-アセトキシ-2-ナフトエ酸57.5g (0.25モル)

得られた全体が芳香族のポリエステルはペンタフルオロフェノール中で測定して3.5のI.V.(重量平均分子量21200に相当)を有していた。この重合体を示差走査熱量計(DSC)にかけると、約280℃(ピーク)でシャープな熔融吸熱を示し、これは次の再熔融走査で約260℃で反覆された。重合体融成物は熱互変性であった。

熔融押出後、得られた紡糸したての全体が芳香

21

版のポリエステル繊維は15のデニール/フィラメントおよび次の平均単独フィラメント特性を示した。

粘り強さ (g/デニール)	10.1
引張モジュラス (g/デニール)	513
伸び (%)	2.8

250℃で90時間乾燥窒素流れ中で熱処理すると、繊維は約10.8のL.V.(重量平均分子量で約77800に相当)と、次の平均単独フィラメント特性を示した。

粘り強さ (g/デニール)	15.8
引張モジュラス (g/デニール)	500
伸び (%)	4.0

繊維はまた上昇した温度で低度の収縮を示し、また良好な粘り強さ保持ならびに約150-200℃までの温度での引張モジュラス値を示した。

#### 実施例 V

次の成分をフラスコに入れる以外は例 I を実質的に反復実施した。

p-アセトキシ安息香酸36g (0.2モル) および 6-アセトキシ-2-ナフトエ酸68g (0.3モル)

得られた全体が芳香族のポリエステルはペンタフルオロフェノール中で測定して2.8のL.V.(重量平均分子量16713に相当)を有していた。この重合体を示差走査熱量計 (DSC) にかけると約283℃(ピーク)でシャープな溶融吸熱を示し、これは次の再溶解走査で約283℃で反復された。重合体融成物は熱互変性であった。

押出後得られた紡糸したての全体が芳香族のポリエステル繊維は2のデニール/フィラメントおよび次の平均単独フィラメント特性を示した。

粘り強さ (g/デニール)	7.2
引張モジュラス (g/デニール)	742
伸び (%)	1.3

#### 実施例 VI

次の成分をフラスコに入れる以外は例 I を実質的に反復実施した。

p-アセトキシ安息香酸64.8g (0.36モル) 3-クロロ-4-アセトキシ安息香酸25.7g (0.12モル) および 6-アセトキシ-2-ナフトエ酸27.6g (0.12モル)

得られた全体が芳香族のポリエステルはペンタフルオロフェノール中で測定して3.2のL.V.(重量

22

平均分子量18257に相当)を有していた。重合体を示差走査熱量計 (DSC) にかけると、実質的に結晶溶融転移ピークを示さなかった。X線回折では、製造された重合体は、重合体融成物は熱互変性であるものの、無定形であることがわかった。したがって、この重合体は明確な溶融温度を示さないが、この重合体が300-325℃の温度範囲内で上記の熱互変性融成物を形成することが確認された。

溶融押出後、得られた紡糸したての全体が芳香族のポリエステル繊維は6のデニール/フィラメントおよび次の平均単独フィラメント特性を示した。

粘り強さ (g/デニール)	10.2
引張モジュラス (g/デニール)	589
伸び (%)	2.4

#### 実施例 VII

次の成分をフラスコに入れる以外は例 I を実質的に反復実施した。

p-アセトキシ安息香酸45.0g (0.25モル) 3-クロロ-4-アセトキシ安息香酸21.5g (0.10モル) および 6-アセトキシ-2-ナフトエ酸34.5g (0.15モル)

得られた全体が芳香族のポリエステルはペンタフルオロフェノール中で測定して6.9のL.V.(重量平均分子量45380に相当)を有していた。この重合体を示差走査熱量計 (DSC) にかけると、実質的に結晶溶融転移ピークを示さなかった。X線回折では、製造された重合体は、重合体融成物は熱互変性であるものの、無定形もしくは非結晶性であることがわかった。

溶融押出後、得られた紡糸したての全体が芳香族のポリエステル繊維は7のデニール/フィラメントおよび次の平均単独フィラメント特性を示した。

粘り強さ (g/デニール)	12.1
引張モジュラス (g/デニール)	620
伸び (%)	2.7

#### 実施例 VIII

次の成分をフラスコに入れる以外は例 I を実質的に反復実施した。

p-アセトキシ安息香酸67.5g (0.375モル) m-アセトキシ安息香酸4.5g (0.025モル) および 6-アセトキシ-2-ナフトエ酸23.0g

(0.100モル)

得られた全体が芳香族のポリエステルはペンタフルオロフェノール中で測定して4.8のI.V.(重量平均分子量29383に相当)を有していた。この重合体を示差走査熱量計(DSC)にかけるを、実質的に結晶熔融転移ピークを示さなかつた。X線回折では、製造された重合体は、重合体融成物は熱互変性であるものの、無定形もしくは非結晶性であることがわかつた。

溶融押出後、得られた紡糸したての全体が芳香族のポリエステル繊維は15のデニール/フィラメントおよび次の平均単独フィラメント特性を示した。

粘り強さ (g/デニール)	4.8
引張モジュラス (g/デニール)	367
伸び (%)	1.5

275℃で17時間乾燥窒素流れ中で熱処理すると、繊維は約9.5のI.V.(重量平均分子量で約113000に相当)と、次の平均単独フィラメント特性を示した。

粘り強さ (g/デニール)	9
引張モジュラス (g/デニール)	370
伸び (%)	3.0

実施例 IX

下記反応成分をフラスコに装入して、実施例 I を実質的に繰り返す。

p-アセトキシ安息香酸22.50g (0.125モル)  
6-アセトキシ-2-ナフトエ酸86.25g (0.375モル)

得られた全芳香族ポリエステルは、前記のようにペンタフルオロフェノール中で測定した対数粘度が約4.3(重量平均分子量で約28000に相当)である。このポリマーは、示差走査熱量法による熱分析において、約307℃で熔融吸熱を示す。この重合体の融成物は熱互変性である。320℃で溶融押出により紡糸すると、紡糸したままで有用な機械的性質を示す繊維が得られる。この機械的性質は、前出の実施例と同様の熱処理を施すことによりさらに増強される。

実施例 X

下記反応成分をフラスコに装入して、実施例 I を実質的に繰り返す。

p-アセトキシ安息香酸18.00g (0.10モル)  
6-アセトキシ-2-ナフトエ酸92.00g

(0.40モル)

得られた全芳香族ポリエステルは、前記のようにペンタフルオロフェノール中で測定した対数粘度が約2.5(重量平均分子量で約15000に相当)である。この重合体は、示差走査熱量法による熱分析において、約333℃で熔融吸熱を示す。この重合体の融成物は熱互変性である。355℃で溶融押出により紡糸すると、紡糸したままで有用な機械的性質を示す繊維が得られる。この機械的性質は、前出の実施例と同様の熱処理を施すことによりさらに、増強される。

実施例 XI

下記反応成分をフラスコに装入して、実施例 I を実質的に繰り返す。

3-クロロ-4-アセトキシ安息香酸16.08g (0.075モル)  
6-アセトキシ-2-ナフトエ酸97.75g (0.425モル)

得られた全芳香族ポリエステルは、前記のようにペンタフルオロフェノール中で測定した対数粘度が約3.5(重量平均分子量で約21000に相当)である。この重合体は、示差走査熱量法による熱分析において、約330℃で熔融吸熱を示す。この重合体の融成物は熱互変性である。350℃で溶融押出により紡糸すると、紡糸したままで有用な機械的性質を示す繊維が得られる。この機械的性質は、前出の実施例と同様の熱処理を施すことによりさらに増強される。

実施例 XII

下記反応成分をフラスコに装入して、実施例 I を実質的に繰り返す。

p-アセトキシ安息香酸72.00g (0.40モル)  
6-アセトキシ-2-ナフトエ酸23.00g (0.10モル)

得られた全芳香族ポリエステルは、対数粘度を測定できるほど可溶性ではない。その重量平均分子量は約45000である。この重合体は、示差走査熱量法による熱分析において、約335℃で熔融吸熱を示す。この重合体の融成物は熱互変性である。365℃で溶融押出により紡糸すると、紡糸したままで有用な機械的性質を示す繊維が得られる。この機械的性質は、前出の実施例と同様の熱処理を施すことによりさらに増強される。

実施例 XIII

25

下記反応成分をフラスコに装入して、実施例 I を実質的に繰り返す。

p-アセトキシ安息香酸 63.00 g (0.35 モル)  
3-クロロ-4-アセトキシ安息香酸 16.08 g (0.075 モル)  
6-アセトキシ-2-ナフトエ酸 17.25 g (0.075 モル)

得られた全芳香族ポリエステルは、前記のようにペンタフルオロフェノール中で測定した対数粘度が約 3.6 (重量平均分子量で約 21000 に相当) である。この重合体の融成物は熱互変性である。この重合体は 340℃ で溶融押出することができ、それにより紡糸したままで有用な機械的性質を示す繊維が得られる。この機械的性質は、前出の実施例と同様の熱処理を施すことによりさらに増強される。

#### 実施例 XIV

下記反応成分をフラスコに装入して、実施例 I を実質的に繰り返す。

p-アセトキシ安息香酸 72.00 g (0.40 モル)  
5-クロロ-6-アセトキシ-2-ナフトエ酸 6.61 g (0.025 モル)  
6-アセトキシ-2-ナフトエ酸 17.25 g (0.075 モル)

得られた全芳香族ポリエステルは、前記のようにペンタフルオロフェノール中で測定した対数粘度が約 2.5 (重量平均分子量で約 15000 に相当) である。この重合体は、示差走査熱量法による熱分析において、約 320℃ で溶融吸熱を示す。この重合体の融成物は熱互変性である。340℃ で溶融押出により紡糸すると、紡糸したままで有用な機械的性質を示す繊維が得られる。この機械的性質は、前出の実施例と同様の熱処理を施すことによりさらに増強される。

#### 実施例 XV

下記反応成分をフラスコに装入して、実施例 I を実質的に繰り返す。

p-アセトキシ安息香酸 72.00 g (0.40 モル)  
5-メチル-6-アセトキシ-2-ナフトエ酸 6.10 g (0.025 モル)  
6-アセトキシ-2-ナフトエ酸 17.25 g (0.075 モル)

得られた全芳香族ポリエステルは、前記のようにペンタフルオロフェノール中で測定した対数粘

26

度が約 2.5 (重量平均分子量で約 15000 に相当) である。この重合体は、示差走査熱量法による熱分析において、約 325℃ で溶融吸熱を示す。この重合体の融成物は熱互変性である。345℃ で溶融押出により紡糸すると、紡糸したままで有用な機械的性質を示す繊維が得られる。この機械的性質は、前出の実施例と同様の熱処理を施すことによりさらに増強される。

#### 実施例 XVI

下記反応成分をフラスコに装入して、実施例 I を実質的に繰り返す。

p-アセトキシ安息香酸 72.00 g (0.40 モル)  
3-メトキシ-6-アセトキシ-2-ナフトエ酸 6.50 g (0.025 モル)  
6-アセトキシ-2-ナフトエ酸 17.25 g (0.075 モル)

得られた全芳香族ポリエステルは、前記のようにペンタフルオロフェノール中で測定した対数粘度が約 2.5 (重量平均分子量で約 15000 に相当) である。この重合体は、示差走査熱量法による熱分析において、約 315℃ で溶融吸熱を示す。この重合体の融成物は熱互変性である。335℃ で溶融押出により紡糸すると、紡糸したままで有用な機械的性質を示す繊維が得られる。この機械的性質は、前出の実施例と同様の熱処理を施すことによりさらに増強される。

#### 実施例 XVII

下記反応成分をフラスコに装入して、実施例 I を実質的に繰り返す。

3-メチル-4-アセトキシ安息香酸 33.60 g (0.20 モル)  
6-アセトキシ-2-ナフトエ酸 69.00 g (0.30 モル)

得られた全芳香族ポリエステルは、前記のようにペンタフルオロフェノール中で測定した対数粘度が約 3.5 (重量平均分子量で約 21000 に相当) である。この重合体は、示差走査熱量法による熱分析では急激な溶融吸熱を示さないが、約 325℃ の温度でこの重合体の融成物が熱互変性であることが確認された。345℃ で溶融押出により紡糸すると、紡糸したままで有用な機械的性質を示す繊維が得られる。この機械的性質は、前出の実施例と同様の熱処理を施すことによりさらに増強される。

## 実施例 XⅧ

下記反応成分をフラスコに装入して、実施例Ⅰを実質的に繰り返す。

2-メトキシ-4-アセトキシ安息香酸 42.00 g (0.20モル)

6-アセトキシ-2-ナフトエ酸 69.00 g (0.30モル)

得られた全芳香族ポリエステルは、前記のようにベンタフルオロフェノール中で測定した対数粘度が約3.5(重量平均分子量で約21000に相当)である。この重合体は、示差走査熱量法による熱分

析では急激な溶融吸熱を示さないが、約330℃の温度でこの重合体の融成物が熱互変性であることが確認された。320℃で溶融押出により紡糸すると、紡糸したままで有用な機械的性質を示す繊維が得られる。この機械的性質は、前出の実施例と同様の熱処理を施すことによりさらに増強される。

以上本発明を好ましい態様をもって説明したが、本発明の思想を逸脱することなく変換および変形をなし得ることは当然である。